

## ⑰ 公開特許公報 (A) 昭61-3880

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 23 C 14/24識別記号  
厅内整理番号  
7537-4K

⑯ 公開 昭和61年(1986)1月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑰ 発明の名称 多元化合物の反応性蒸着方法

⑰ 特願 昭59-124922

⑰ 出願 昭59(1984)6月18日

⑰ 発明者 石黒 隆 東京都台東区上野1丁目2番12号 太陽誘電株式会社内  
 ⑰ 発明者 浜田 恵美子 東京都台東区上野1丁目2番12号 太陽誘電株式会社内  
 ⑰ 出願人 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野1丁目2番12号  
 ⑰ 代理人 弁理士 北條 和由

## 明細書

## 1. 発明の名称

多元化合物の反応性蒸着方法

## 2. 特許請求の範囲

蒸気圧が異なる金属成分からなる蒸発源を蒸発させて、発生した蒸気を被蒸着面に入射させ、活性雰囲気中で同面に多元化合物蒸着膜を作製する方法において、蒸発源を蒸発させながら、蒸発源に上記蒸発量と等しい量だけ作製しようとする蒸着膜と同じ成分比の金属を供給していくようにしたことを特徴とする多元化合物の反応性蒸着方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、活性雰囲気中における蒸着により、单一の蒸発源から連続的に蒸発させて、所望の金属成分比をもつ多元化合物（複合酸化物、複合窒化物、複合塩化物、複合水素化物等の2種以上の金属と非金属の間の化合物で合金や金属間化合物を除くものをいう、以下同じ）からな

る蒸着膜を作製する方法に関する。

## (従来の技術)

活性雰囲気中で合金を加熱、蒸発させて、多元化合物蒸着膜を作製する反応性蒸着法において、各金属成分の蒸気圧がそれぞれ異なることから、合金中の蒸発速度が互いに等しい特殊な場合（等速度蒸発合金）を除き、蒸着膜と蒸発源の金属成分比が異なってくる。こうしたことから従来所定の金属成分比を有する多元化合物膜を作製する場合、フラッシュ蒸着法と二源蒸着法といった特殊な反応性蒸着法が用いられてきた。

前者は、合金を粉末または細粒にして、高温に保たれた蒸発源の中に落とし、1つ1つの粒を活性ガス雰囲気中で瞬間に蒸発させる方法である。これに対して、後者は、金属成分元素毎に独立した蒸発源を備え、各蒸発源から目的とする蒸着膜の金属成分比に相当する割合の蒸気が被蒸着面に入射するよう、それぞれの蒸発源の蒸発量を独立して制御する方法である。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

前者の場合、1つの粒からは、各金属成分がそれぞれ異なる速度で蒸発し、活性ガスと反応して多元化合物蒸着膜を作るが、粒が小さいことからこれによって蒸着膜に生じる金属成分比の不均一を或る程度小さくすることができる。しかし、この方法では、できるだけ細かい粉末や粒を一定の量で正確に供給していく必要があるが、正確な供給には限度があるため、蒸着膜の組成や膜厚に変動を来すことになる。しかも1つの粒が蒸発してから次の粒が蒸発源に供給されるのが望ましいため、単位時間の蒸発量を大きくすることができます、成膜速度が遅いという欠点がある。

他方、後者的方法では、前者に比べて高い成膜速度が得られる反面、被蒸着面の位置によって金属成分比の不均一が生じ易い。また蒸発源が複数あることから、被蒸着面に一定の角度で蒸着を入射させる必要がある場合には適さない。

## 〔発明の目的〕

本発明は、従来の活性蒸着法における上記のような問題を解消すべくなされたものであって、单一の蒸発源から連続して蒸発させながら、所望の組成を有する化合物蒸着膜を作製することができるようにして、もって高い成膜速度が得られると同時に、入射角制御を容易にできるようにしたものである。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明では、作製しようとする蒸着膜と同じ金属成分を有する单一の蒸発源を電子線照射法等の手段で加熱することにより、これを活性ガス雰囲気中で蒸発させ、同蒸気を被蒸着面に入射させて、同面に化合物蒸着膜を作製する。このとき、蒸発源からの蒸発量を測定しながら、目的とする蒸着膜と同じ成分比を有する金属を上記蒸発量と同量だけ蒸発源に供給していく。

## 〔作用〕

合金を活性ガス雰囲気中で蒸発させて化合物蒸着膜を作製する場合、同蒸着膜中の金属成分比は、蒸発源から蒸発する各金属成分の単位時

間当たりの蒸発量の比に依存する。そしてこの蒸発量の比は、その蒸発温度Tにおける各金属成分の蒸発速度（単位分子当たりの単位時間の蒸発分子をいう）と、蒸発源の金属成分比によって決まる。例えば、それぞれモル分率x, y, z（但し、 $x + y + z = 1$ ）の金属成分A, B, Cからなる蒸発源を温度Tで蒸発させた場合、同温度Tでの上記各金属成分の蒸発速度を $\alpha_{va}$ ,  $\alpha_{vb}$ ,  $\alpha_{vc}$ とすると、作製される蒸着膜中の金属成分A, B, Cのモル分率 $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ （但し、 $x' + y' + z' = 1$ ）は、 $x' : y' : z' = x \alpha_{va} : y \alpha_{vb} : z \alpha_{vc}$ となる。言い換えると、蒸発源の金属成分のモル分率x, y, zを。

$$x : y : z = \frac{x'}{\alpha_{va}} : \frac{y'}{\alpha_{vb}} : \frac{z'}{\alpha_{vc}} \quad (1)$$

とすることによって $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ のモル分率の金属成分A, B, Cからなる化合物蒸着膜を作製できることになる。この蒸発源の組成は、蒸着膜中の金属成分比と同じ組

成、即ちモル分率 $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ の合金を蒸発しただけ蒸発源に順次供給しながら蒸着を続けることによって維持することができ、従って上記の方法によって所望の組成を有する多元化合物蒸着膜を連続的に得ることができる。

なお、蒸発開始時の蒸発源の金属成分比が上記(1)式で表されるモル分率になっていないときでも、モル分率 $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ の合金を蒸発量と同じ量だけ蒸発源に供給しながら蒸発を暫時続けることによって、蒸発源の金属成分比は、モル分率 $x$ ,  $y$ ,  $z$ となり、この状態で平衡に達し、目的とする金属成分比を持つ化合物蒸着膜が作製できる。但し、蒸発開始当初から目的とする組成の蒸着膜を得ようとする場合は、予め蒸発源の金属成分のモル分率を上記 $x$ ,  $y$ ,  $z$ に調整しておく必要がある。上記(1)式における蒸発速度 $\alpha_{va}$ ,  $\alpha_{vb}$ ,  $\alpha_{vc}$ は、各金属成分の蒸発温度Tにおける蒸気圧と分子量の平方根との比に比例するため、この蒸発源の組成は、これら各金属成分の蒸気圧と分子量によって一義

的に求めることができる。

#### (実施例)

次に、本発明の実施例を第1図を参照しつつ説明する。

#### (実施例1)

一方のロール3から繰り出された高分子フィルム製のベースフィルム1が円筒体2に添えられた後、他方のロール4に巻き取られる。この円筒体2の下位には、坩堝7に蒸発源6が収納され、電子線11からこれに電子線12が照射され、同蒸発源6が加熱されて、蒸発する。また、この蒸発源6には、ホッパー9から目的とする蒸着膜の金属成分比と同じ成分比を有する金属10がフィーダー8を通して供給される。

蒸発源6と円筒体2の間にはマスク5があつて、蒸発源6から蒸発した蒸気が同マスク5に開放されたスリットSを通って上記ベースフィルム1に入射させる。この蒸発経路上にはセンサー13が配置され、蒸発源6からの蒸発量が一定かどうかを測定している。以上の装置は全て

分30秒で膜厚は平衡に達し、約80Åとなつた。また総金属成分に対するCrのモル分率もほぼ同じところで平衡に達して、約20%となり、以後  $\text{Co}_{30}\text{Cr}_{20}\text{O}_{10}$  の蒸着膜が連続的に作製された。一方、蒸着膜中の酸素含有率は場所によらず一定であった。

#### (実施例2)

上記実施例1と同じ装置を用い、真空チャンバー14内を真空中度  $1 \times 10^{-4}$  TorrのN<sub>2</sub>ガス雰囲気に維持しながら、同実施例と同じ金属材料を使用し、同じ方法で真空蒸着した。この場合、蒸着膜の金属成分が平衡に達した後、ベースフィルム1の上に  $\text{Co}_{30}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{10}$  の蒸着膜が作製された。なお、真空蒸着中の膜厚の変化及びCrのモル分率の変化の状態は、実施例1と概ね同じであった。

#### (発明の効果)

以上のようにして本発明によれば、单一の蒸発源から活性雰囲気中で連続的に蒸気を発生させながら、所望の組成を持った多元化合物蒸着

真空チャンバー14に収納されている。そして同チャンバー14は、排気ポンプ(図示せず)によって排気口15から真空排気されると共に、反応性蒸着に必要な活性ガスがガス導入口16から適量導入され、所定の真空中度の活性ガス雰囲気に維持される。

この装置を用いて、真空チャンバー14の中を  $2 \times 10^{-4}$  のO<sub>2</sub>ガス雰囲気に維持しながら、蒸着開始時の蒸発源6として  $\text{Co}_{30}\text{Cr}_{20}$  を用い、これに供給される金属10として  $\text{Co}_{30}\text{Cr}_{20}$  を毎分1.6g添加しながら、10kWの電子線12を照射して、同蒸発源6から毎分1.6gの量で蒸発させ、ベースフィルム1を矢印Aで示す方向に10m/minの速度で走行させながら、この上に蒸着膜を作製した。

このときのベースフィルム1の蒸着開始時の位置から100mの間の蒸着膜の膜厚(A)とそのCrのモル分率(%)を示したのが第2図のグラフである。これによれば、蒸着開始時の蒸着位置から約35mの位置、即ち蒸着開始から約3

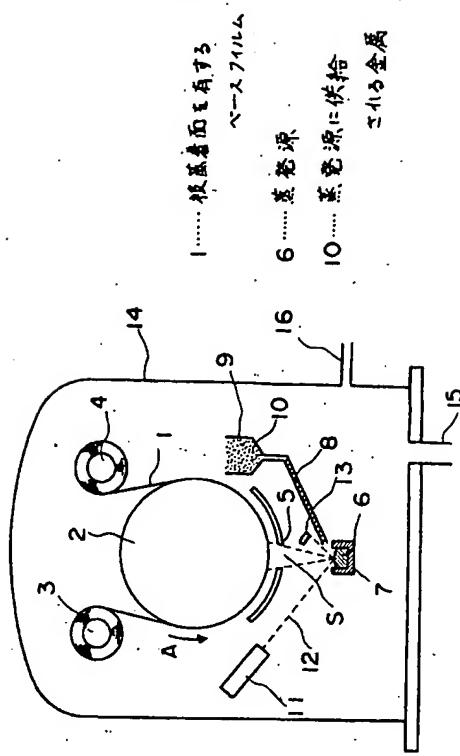
膜を作製することができるので、従来のいわゆるフラッシュ蒸着法に比べて高い成膜速度が得られると同時に、二元蒸着法に比べて蒸気の入射角制御も容易になる等、所期の目的を達成することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

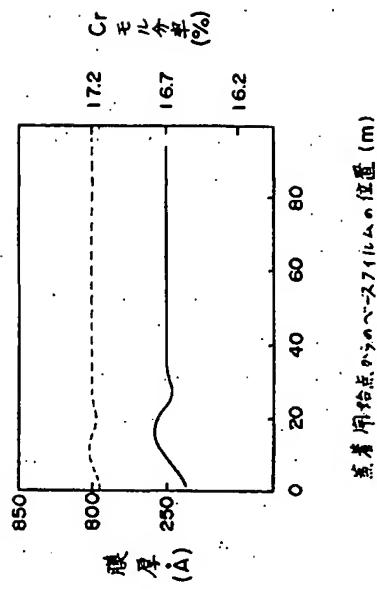
第1図は、本発明の実施例に使用される真空蒸着装置を示す説明図、第2図は、同実施例における蒸着膜の厚膜と組成を示すグラフである。  
1…被蒸着面を有するベースフィルム  
6…蒸発源 10…蒸発源に供給される金属

特許出願人 太陽誘電株式会社  
代理人 弁理士 北條和由

第1図



第2図



BEST AVAILABLE COPY